

共役分子の基底および電子励起状態における1次および2次Jahn-Teller効果

著者	片岡 正浩
号	874
発行年	1984
URL	http://hdl.handle.net/10097/24619

氏名・(本籍)	かた 片	おか 岡	まさ 正	ひろ 浩
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	874	号	
学位授与年月日	昭 和 59 年 3 月 27 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当			
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻			
学位論文題目	共役分子の基底および電子励起状態における 1 次および 2 次 Jahn-Teller 効果			
論文審査委員	(主査)			
	教 授 中 島	威	教 授 中 川 一 朗	
			教 授 尼 子 義 人	
			助 教 授 安 積 徹	

論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 縮退核変位に沿うポテンシャルエネルギー面
- 第 3 章 摂動論によるポテンシャルエネルギー面の考察
- 第 4 章 共役分子の基底および電子励起状態の幾何学的構造 I
- 第 5 章 共役分子の基底および電子励起状態の幾何学的構造 II

論文内容要旨

第1章 序論

Jahn-Teller 定理は縮退状態にある分子の分子対称性と幾何学的構造を予測する指導原理である。Jahn-Teller 効果による核配置の変形は様々な分子において予想されているが、この存在を示す実験事実は少ない。この効果は核変位の 1 次項によるエネルギー低下から生じるので 1 次 Jahn-Teller (FOJT) 効果とよばれる。

最近、非縮退状態にある分子について、2 次 Jahn-Teller (SOJT) 効果が注目されている。この効果は核変位の 2 次項によるエネルギー低下から生じる。この効果に関する議論から、symmetry rule が導出され、この rule を用いて、様々な無機分子や簡単な有機分子および共役炭化水素の基底状態や電子励起状態の幾何学的構造に関する予測に成功している。

本論文の目的は、Jahn-Teller 効果に基き、二重縮退の FOJT あるいは SOJT 活性モードを持つ共役分子の分子対称性と幾何学的構造を予測することである。たとえば、シクロプロペニルラジカルの基底状態 (D_{3h}) は FOJT 活性モード Q_1 と $Q_2(E')$ およびその任意の 1 次結合で表わされる中間方向にそって変形する。 Q_1 の正方向は偏平型三角形を与え、 Q_1 の負方向は偏長型三角形を与える。また、 Q_2 方向は Q_1 の正負方向の中間構造になる。どの構造が最もエネルギー安定な構造なのか。本論文では、この問に答え、最近の分子軌道法の計算結果を解釈し、対称性の高い分子がその固有の核配置をとる理由を明らかにしたい。

エネルギー安定な構造を予測するには、 Q_1 と Q_2 方向のポテンシャルエネルギー面を区別できることが必要である。Liehr はポテンシャルエネルギー面を核変位の 3 次項まで展開し、様々な場合を半定量的に調べた。その結果、シクロプロペニルラジカルの場合、偏平型三角形と偏長型三角形のうちで一方がエネルギー極小点で、他方が鞍点であることがわかった。ここでは、この展開をもっと簡単な、理解しやすい形で提出し、注目している縮退核変位をその既約表現に基いて分類する。

次に、シクロプロペニルラジカルのように Q_1 方向にエネルギー極小点がある場合、 Q_1 のどちらの方向に極小点があるかを調べる。これまでの研究では、核変位の 3 次項を考慮した数値計算を行なう方法やモース曲線を用いて復元力を調べる方法が提出されている。本論文では摂動論を用い、核変位のべき乗項の係数を求め、3 次項の係数の符号から、安定構造の存在する核変位の方向を予測する。

最後に、対称性の高い共役分子に関して、Walsh-Pearson 則の拡張を行ない、新しい法則をのべる。また、FOJT 効果の破れについて考察する。

本論文を通して、スピンを扱わないので、波動関数を実にとる。また、SOJT 活性核変位は Q_1' と Q_2' のように表し、FOJT 活性核変位 Q_1 と Q_2 と区別する。

第2章 縮退核変位に沿うポテンシャルエネルギー面

この章では、縮退核変位 Q_1 と $Q_2(Q'_1$ と $Q'_2)$ 方向のポテンシャルエネルギー面が区別できるかどうかを調べる。方法としてはポテンシャルエネルギー面を Q_1 と $Q_2(Q'_1$ と $Q'_2)$ の3次項まで展開する方法を採用する。本論文を通して $Q_1(Q'_1)$ を $Q_2(Q'_2)$ より対称性の高い核変位になるようにとる。

まず、ポテンシャルエネルギー面の展開項の既約表現を求める。これによって展開が簡単に行なえる。非縮退状態のポテンシャルエネルギー面の展開項は全対称既約表現の基底である。縮退状態の場合、全対称既約表現の基底で展開される成分と1次 Jahn-Teller 活性な縮退既約表現の基底で展開される成分からなる。したがって、全対称および上述の縮退既約表現の基底を求めるだけで良い。

これらの既約表現に属する一組の展開項はそれぞれの縮退既約表現で異なる。そこで、この縮退既約表現に属す核変位 Q_1 と $Q_2(Q'_1$ と $Q'_2)$ を展開項の属す既約表現の組に基いて分類する。ここでは、 D_{3h} 、 D_{5h} 、 D_{6h} 、および D_{7h} の縮退既約表現を考察する。その結果、 D_{3h} の E' と D_{6h} の E_{2g} を分類1、 D_{5h} の E'_1 と E'_2 を分類2、 D_{7h} の E'_1 、 E'_2 および E'_3 を分類3、 D_{3h} の E'' 、 D_{6h} の E_{1g} 、 E_{1u} および E_{2g} 、 D_{5h} の E'_1 と E'_2 、さらに D_{7h} の E'_1 、 E'_2 および E'_3 を分類4としてまとめることができる。

次に、縮退核変位方向のポテンシャルエネルギー面を求める。三つの場合にわけて考察する。まず、非縮退状態の分子が SOJT 効果により分子対称性低下がおきる。第二に、縮退状態にある分子が FOJT 効果で変形する場合を調べる。最後に、縮退状態にある分子が、FOJT 活性モード以外の核変位にそって変形する場合をのべる。これは SOJT 効果による。

結論として、 Q_1 と $Q_2(Q'_1$ と $Q'_2)$ 方向のポテンシャルエネルギー面を区別できる場合が三つあり、その他の場合は区別できないことがわかる。区別できる場合には、いずれもエネルギー極小点は $Q_1(Q'_1)$ 方向にある。ひとつは、 D_{3h} あるいは D_{6h} に属す分子の非縮退状態が E' あるいは E_{2g} の縮退核変位方向に変形する場合である。もうひとつは、これらの D_{3h} あるいは D_{6h} 分子の縮退状態が E' あるいは E_{2g} 核変位方向に変形する場合である。最後は、 D_{5h} に属す分子の縮退状態が、FOJT 活性変位以外の縮退核変位にそって SOJT 効果で変形する場合である。

第3章 摂動論によるポテンシャルエネルギー面の考察

第2章の一般論を実際の分子に適用するためには、ポテンシャルエネルギー面の展開項の係数を評価する必要がある。この章では、ハミルトニアンを核変位で展開し、その1次、2次および3次項を摂動にとる。核変位の3次項の係数まで求めるので三次摂動論を用いる。こうして、零次波動関数とエネルギーを用いて、これらの展開項の係数を表わすことができる。

次に、共役分子に対して許される近似を行なう。これによって、係数の表示式が見通しの良いものになる。この近似が十分許されるかどうかをシクロプロペニルカチオンを例にとり検討する。また、求めた式から、展開項の係数が十分大きな値をもてる条件を導き出す。

続いて、係数の表示式中の積分を評価する方法として Murrell と Pople の方法を紹介する。その物理的内容を説明し、積分の符号は遷移密度あるいは電荷密度の分布からわかることをのべる。

第 4 章 共役分子の基底および電子励起状態の幾何学的構造 I

大型計算機や計算技術の発展はめざましく、分子の電子構造の信頼できる非経験的計算の結果が発表されている。最近、1 次あるいは 2 次 Jahn-Teller 効果をうけている共役分子の *ab initio* 分子軌道計算が行なわれるようになった。この章では、これらの計算結果を第 2 章の結論と第 3 章の近似式を用いて考察する。なお、一部には半経験的分子軌道法による計算結果も用いる。

まず、縮退していない状態を扱う。この場合、分子は SOJT 効果で変形する。ビシクロ[1.1.1]ペンタン-2,4,5-トリルアニオンの基底状態 (D_{3h}) およびベンゼンの第一励起三重項状態 ${}^3B_{1u}$ と第二励起一重項状態 ${}^1B_{1u}$ のポテンシャルエネルギー面を調べる。また、最近、注目されている (CH) $_{1/2}^+$ の D_{3h} 原子価異性体を考察し、その特徴をのべる。

第二に、縮退状態を扱う。はじめに、縮退状態にある分子が FOJT 効果で変形する場合に注目する。このような分子の例として、シクロプロペニルラジカル、シクロペンタジエニルラジカル、ベンゼンカチオンおよびベンゼンアニオンの各基底状態を調べる。続いて、ビシクロ[1.1.1]ペンタン-2,4,5-トリルカチオン、シクロプロペニルアニオンおよびトリアジリデニルカチオンの最低励起一重項状態を考察する。

最後に、縮退状態にある分子が SOJT 効果でひずむ場合を議論する。SOJT 効果に関与する核変位は FOJT 効果の核変位とは異なる既約表現に属している。この例として、シクロペンタジエニルカチオンの最低励起一重項状態を取扱う。

本論文で用いた方法で得られる結果は分子軌道法の計算結果と定性的に一致する。

第 5 章 共役分子の基底および電子励起状態の幾何学的構造 II

分子の励起状態の対称性と幾何学的構造を予測する法則として、Walsh-Pearson 則がある。この法則は、遷移金属錯体を含む無機分子と簡単な有機分子についてうまく働く。この章では、共役分子の励起状態の場合に Walsh-Pearson 則がうまく働くかどうかをのべる。この結果、一般に交互炭化水素では不十分であることがわかる。ここでは、交互炭化水素の中でも分子対称性の高い共役分子について考察する。これらの分子では、第二励起一重項状態は、一価の正イオンと一価の負イオンの基底状態および二価の正イオンと二価の負イオンの最低一重項状態と同じ型の核変位にそって変形する。変形の条件をみたせば、これらの状態は同じ型の分子対称性低下をおこし、ひずめば同じ点群に属している。この法則は交互炭化水素に適用される。非交互炭化水素の場合、このような明快な法則は一般に成立しない。この法則が成立する分子の例として、ベンゼンを考察する。

また、FOJT 効果の破れを議論する。この FOJT 効果の破れとは縮退状態でも縮退核変位の 1 次項が存在しないことを言う。すなわち、縮退状態でも対称性の高い核配置がエネルギー極小点になっている。Perrin らは特定の電子配置では FOJT 効果がおきないことを証明した。この証明は数学的側面が強調されている。ここでは、物理的観点と群論の面から考察する。

論文審査の結果の要旨

本論文は、2重に縮重した、1次 Jahn-Teller(FOJT)あるいは2次 Jahn-Teller(SOJT)活性モードを持つ共役分子の基底および励起状態の最安定な幾何学的構造を、Herzberg-Teller 展開における核変位の3次の項迄考慮して、ポテンシャルエネルギー面あるいは曲線の実計算をすることなく、予測しようとするものである。

第1章序論に続き第2章では、ポテンシャルエネルギーの3次迄の展開項の既約表現が点群 D_{3h} , D_{5h} , D_{6h} および D_{7h} について求められている。これに基づいて、縮重核変位方向のポテンシャルエネルギーを調べ、 Q_1 と Q_2 (FOJT 活性モード)あるいは Q'_1 と Q'_2 (SOJT 活性モード)方向のポテンシャルエネルギーを区別できる場合が三つあり、いずれの場合もエネルギー極小値はより対称性の高い核変位 Q_1 あるいは Q'_1 方向にあることが見出されている。

第3章では、ポテンシャルエネルギーの3次迄の展開項の係数の表式が3次摂動論を用いて求められ、表式中の各積分を評価する方法がのべられている。

第4章以下は応用例で、状態が縮重していない場合として、ビスクロ $[1, 1, 1]$ ペンタン-2, 4, 5-トリイルアニオン(D_{3h})、ベンゼンの $^3B_{1u}$ および $^1B_{1u}$ 励起状態、 $(CH)_3^+$ の D_{3h} 原子価異性体、縮重している場合として、シクロペニプロルラジカル、シクロペンタジエニルラジカル、ベンゼンのカチオン及びアニオンビスクロ $[1, 1, 1]$ ペンタン-2, 4, 5-トリイルカチオン等が取扱われ、いずれも分子軌道法による計算結果と一致する結果が得られている。

第5章は、共役分子の励起状態が統一的に取扱われ、励起状態の幾何学的構造の予測に用いられる Walsh-Pearson 則の有用性と限界が議論されている。

以上、本論文は、共役分子の最安定構造を予測するのに簡易にして有用な新しい方法を提唱したもので、著者が自立して研究を行うのに十分な研究能力と学識を有することを示しており、片岡正浩提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。